

7



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 67/54, 69/716</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/06126</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>20. Februar 1997 (20.02.97)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03290</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>26. Juli 1996 (26.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 29 239.1      9. August 1995 (09.08.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>ACHHAMMER, Günther [DE/DE]; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03290</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>26. Juli 1996 (26.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 29 239.1      9. August 1995 (09.08.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>ACHHAMMER, Günther [DE/DE]; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03290</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>26. Juli 1996 (26.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 29 239.1      9. August 1995 (09.08.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>ACHHAMMER, Günther [DE/DE]; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>PROCESS FOR THE CONTINUOUS PREPARATION OF PURE 5-FORMYL VALERIC ACID ESTERS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN REINDARSTELLUNG VON 5-FORMYLVALERIANsäUREESTERN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The production of 5-formyl valeric acid ester with a yield of not less than 90 % by the distillation of a mixture of 5-formyl valeric acid ester and either 3 or 4-formyl valeric acid ester or a mixture of 3 and 4-formyl valeric acid esters, in which the ester radicals of the formyl valeric acid esters are identical, by separating the 3 or 4-formyl valeric acid esters of their mixtures from the 5-formyl valeric acid ester at a pressure between 2 and 100 mbar and a temperature not exceeding 150 °C (measured as the column well temperature) in a distillation column, and using the corresponding ethyl or ethyl ester as the esters, and in which the purity of the 5-formyl valeric ester is no lower than 98 % and 4-formyl valeric acid ester is present as an impurity in a quantity of no more than 100 ppm.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Herstellung von 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäureestergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind, indem man die 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von nicht über 150 °C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester abtrennt, und als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethylester einsetzt, und wobei die Reinheit des 5-Formylvaleriansäureesters nicht kleiner als 98 % beträgt und als Verunreinigung 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von nicht größer als 100 ppm vorhanden ist.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur kontinuierlichen Reindarstellung von 5-Formylvaleriansäureestern

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäure-  
10 estergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4- Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind.

15 5-Formylvaleriansäureester ("5-FVSE") sind wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Adipinsäure und Caprolactam, mithin für die Herstellung von Polyamid-6,6 und Polycaprolactam. Man erhält 5-FVSE in der Regel durch Hydroformylierung von 4-Pentensäureestern im Gemisch mit den isomeren 3- und 4-Formyl-  
20 valeriansäureestern. 4-Pentensäureester wiederum sind im allgemeinen durch Isomerisierung von 3-Pentensäureestern zugänglich, die ihrerseits durch Carbonylierung von Butadien zugänglich sind. Für die Herstellung von Adipinsäure und Caprolactam aus 5-FVSE ist entscheidend, daß das 5-FVSE in hoher Reinheit vor-  
25 liegt. Insbesondere stören Anteile an den entsprechenden isomeren Verbindungen, besonders 4-Formylvaleriansäureester (4-FVSE), bei der Herstellung von Caprolactam über die 6-Aminocapronsäureester, da nach bisherigen Beobachtungen die Kennzahlen für das Caprolactam wie die UV-Kennzahl sowie die Fadenqualität, beispielsweise ausgedrückt durch die Fadenlänge, von Polycaprolactam ver-  
30 schlechtern werden, wenn die 5-FVSE keine ausreichende Reinheit aufweisen.

Die Differenzen der Siedepunkte der isomeren Formylvaleriansäure-  
35 ester unter Normaldruck liegen für die C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylester im Bereich von 2 bis 5°C. So beträgt die Siedepunktsdifferenz beispielsweise bei den entsprechenden Formylvaleriansäuremethylestern (5-FVSE: 221,2°C; 4-FVSE: 223,6°C) nur 2,4°C. Somit kommt eine destillative Abtrennung des 5-FVSE von seinen isomeren 3- und 4-Formylvale-  
40 riansäureestern unter Normaldruck großtechnisch nicht in Betracht.

Hat die Siedepunktsdifferenz von zwei vorgegebenen homologen oder isomeren Verbindungen bei einem Druck p<sub>1</sub> den Wert sd<sub>1</sub>, und sei  
45 die Siedepunktsdifferenz der gleichen zu betrachtenden Verbindungen bei einem Druck p<sub>2</sub>, wobei p<sub>2</sub> < p<sub>1</sub> sei, sd<sub>2</sub>, dann gilt sd<sub>2</sub> < sd<sub>1</sub> (siehe R.H.Perry, D.Green, Perry's Chemical Engi-

neers Handbook, 6th Ed., 1984, Chapter 13, p. 17, Fig. 13-14). Somit kommt eine Destillation unter vermindertem Druck ebenfalls nicht in Betracht, da die Siedepunktsdifferenzen mit kleiner werdendem Druck auch kleiner werden.

5 In der EP-B 295 551 wird im angegebenen Beispiel unter b) ein Formylvaleriansäureestergemisch durch fraktionierende Destillation ohne Angabe von Versuchsparametern wie Druck und Temperatur aufgetrennt. Angaben über den Gehalt an 4-Formylvaleriansäure-  
10 ester in der 5-FVSE-Fraktion fehlen, doch kann vermutet werden, daß er deutlich größer als 100 ppm (bezogen auf die Menge an 5-FVSE) war: bei der fraktionierten Destillation in Schritt b) des in der EP-B 295551 angegebenen Beispiels fielen über 3 Gew.-% (10 g) eines Rückstandes an. Ein so hoher Anteil an Rückstand  
15 kann nur mit der thermischen Zersetzung der Formylvaleriansäureester bei der Destillation erklärt werden. Dies wiederum läßt den Schluß zu, daß bei relativ hohen Temperaturen destilliert wurde und letztlich bei Normaldruck oder nur wenig vermindertem Druck. Unter solchen Bedingungen lassen sich die Formylvaleriansäure-  
20 ester wegen der geringen Siedepunktsdifferenz wie oben gezeigt wurde nur schlecht trennen. Somit enthielt die 5-FVSE-Fraktion mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit deutliche Anteile, d.h. größer als 100 ppm, an den isomeren Formylvaleriansäureestern, insbesondere des 4-Formylvaleriansäureesters, da  
25 dieser in der Regel in größeren Mengen als die entsprechende in 3-Stellung substituierte Verbindung vorliegt. Als weiteres Indiz für die schlechte Trennung der isomeren Verbindungen dient die Zusammensetzung der zweiten Fraktion: hier wurden 2 Gew.-% 5-, 70 Gew.-% 4- und 28 Gew.-% 3-Formylvaleriansäuremethylester erhalten.  
30 ten.

Weitere Nachteile der in der EP-B 295 551 beschriebenen fraktionierten Destillation der Formylvaleriansäureester sind der Verlust an Wertprodukt, 5-FVSE (2 Gew.-% in der zweiten Fraktion),  
35 sowie die Bildung eines Rückstandes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur effektiven und effizienten Abtrennung von 5-FVSE aus einem Gemisch mit seinen isomeren 3- und 4-Formyl-  
40 valeriansäureestern in einer Reinheit von größer als 98% und einem Gehalt an 4-Formylvaleriansäureester nicht größer als 100 ppm (bezogen auf die Menge an 5-FVSE). Des weiteren sollte auch ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das es gestattet, den 5-FVSE aus dem bei der Hydroformylierung von 4-Pentensäure-  
45 ester erhaltenen Reaktionsgemisch in der oben genannten Reinheit

zu isolieren. Ferner sollte die Ausbeute an 5-FVSE nicht kleiner als 90 % betragen.

Demgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von  
5 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner  
als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäureester-  
gemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder  
4-Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und  
4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen  
10 Formylvaleriansäureester identisch sind, gefunden, indem man die  
3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem  
Druck im Bereiche von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von  
nicht über 150°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in einer  
Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester abtrennt, und  
15 als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethylester einsetzt,  
und wobei die Reinheit des 5-Formylvaleriansäureesters nicht  
kleiner als 98 % beträgt und als Verunreinigung 4-Formylvalerian-  
säureester in einer Menge von nicht größer als 100 ppm vorhanden  
ist.

20

In Anbetracht dessen, daß der weiter oben genannte Stand der  
Technik und das allgemeinen Fachwissen eine destillative Tren-  
nung, insbesondere unter vermindertem Druck, nicht nur nicht na-  
helegen, sondern von einem solchen Verfahren wegzeigen, war es  
25 überraschend, daß bei der Suche nach einer Lösung des vorliegen-  
den Problems gefunden wurde, daß bei einer Druckverminderung die  
Siedepunktsdifferenzen der isomeren Formylvaleriansäureester,  
insbesondere der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl-Verbindungen, nicht kleiner, sondern  
größer werden.

30

Des weiteren wurde ein Verfahren gefunden, wobei man anstelle des  
Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch, erhältlich aus dem  
Austrag einer Hydroformylierung von 4-Pentensäureester oder einem  
Gemisch von 2-, 3- und/oder 4-Pentensäureestern, bestehend aus

35

- (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
- (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
- (c) Valeriansäureester,
- (d) Hochsiedern und
- 40 (e) Leichtsiedern

einsetzt und

45

- (1) zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester und Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C destillativ in einer ersten Destillationskolonne  
5 (Leichtsiederkolonne) über Kopf abtrennt,  
(2) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Isomerenkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 3- und/oder 4-Formylvaleriansäure-  
10 ester abtrennt und  
(3) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 5-Formylvaleriansäureester abtrennt.  
15
- Formylvaleriansäureestergemische, bestehend aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4- Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch  
20 sind, erhält man in der Regel durch katalytische Hydroformylierung des entsprechenden 4-Pentensäureesters oder des entsprechenden 3-Pentensäureesters, der in einem ersten Reaktionsschritt zu 2- und 4-Pentensäureester isomerisiert wird, so daß ein Gemisch aus 2-, 3- und 4-Pentensäureester vorliegt, und wobei in  
25 einem nachfolgenden Reaktionsschritt der 4-Pentensäureester mit hoher Regioselektivität endständig hydroformyliert wird.

Alternativ kann die Isomerisierung auch als ein separater, der Hydroformylierung vorgelagerter Verfahrensschritt ausgeführt  
30 werden, wobei der im Gleichgewicht nur in geringer Konzentration vorliegende 4-Pentenester destillativ zumindest angereichert werden muß. Die Hydroformylierung von Pentensäureestern zu 5-Formylvaleriansäureestern erfordert im allgemeinen als Katalysator eine Metallverbindung der VIII. Nebengruppe, die unter Synthese-  
35 bedingungen zur Bildung von Metallcarbonylkomplexen befähigt ist. Bevorzugt werden Cobalt- oder Rhodiumverbindungen, die durch Liganden wie Phosphine oder Phosphite modifiziert sein können. Abhängig von der Zusammensetzung der Pentenesterisomeren haben sich folgende, bevorzugte Verfahren bewährt:

- 40  
1. Cobaltkatalysatoren

Cobaltverbindungen, d.h. Cobaltcarbonyle oder Vorstufen, die unter Reaktionsbedingungen in Cobaltcarbonyle überführt werden  
45 können, vermögen üblicherweise Pentenester, auch Isomerenmischungen mit 2- und 3-Pentenestern (PSE), bei Umsätzen < 70 % mit rund 95 % Selektivität in Formylvalerianester zu überführen,

wobei der n-Anteil gemäß der EP-B 295 554 bis zu 70 % betragen kann. Höhere Umsätze sind ebenfalls möglich, führen aber nach bisherigen Beobachtungen wegen verstärkter Nebenproduktbildung zu Selektivitätsverlusten.

5

## 2. Rhodium/Triphenylphosphinkatalysatoren

Mit diesen Katalysatoren kann gemäß der EP-B 125 567 von den Pentenesterisomeren ausschließlich 4-Pentensäureester in 5-Formylvaleriansäureester überführt werden. Bei Oxidierung von Pentenestergemischen reagierten entsprechend nur die 4-Pentenester, es werden folgende Schritte ausgeführt:

15 a) die Isomerisierung des 3-PSE zu Mischungen isomerer PSE und die destillative Anreicherung von 4-PSE auf etwa 95 % (detailliert in der EP-B 125 567 beschrieben),

20 b) die selektive Hydroformylierung des 4-PSE zu überwiegend 5-FVSE (eingesetzt wird der Hydroformylierungskatalysator Rhodium/ $P(C_6H_5)_3$ ), und die

c) destillative Abtrennung der Formylvalerianester und Rückführung der PSE in Schritt a).

## 25 3. Die WO 94/26688 beschreibt wasserlösliche Rhodium/Phosphinkatalysatoren

Mit diesen Katalysatoren kann ebenfalls von den Pentenesterisomeren ausschließlich 4-Pentensäureester in 5-Formylvaleriansäureester überführt werden. Bei Oxidierung von Pentenestergemischen reagiert entsprechend nur 4-Pentenester. Das Verfahren besteht aus den gleichen drei Schritten wie unter 2. genannt:

35 a) Isomerisierung des 3-PSE zu Mischungen isomerer PSE; destillative Anreicherung von 4-PSE,

b) Selektive Hydroformylierung des 4-PSE zu überwiegend 5-FVSE; (bevorzugt wird der wasserlösliche Hydroformylierungskatalysator Rhodium/ $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ ),

40 c) destillative Abtrennung der Formylvalerianester und Rückführung der PSE in Schritt a).

## 45 4. Die EP-A 556 681 beschreibt Rhodium/Chelatphosphitkatalysatoren

Besonders vorteilhaft gelingt die Hydroformylierung von Pentenestern zu 5-Formylvalerianestern mittels Rh/Chelatphosphitkatalysatoren. Werden interne Pentenester eingesetzt, erfolgt üblicherweise im gleichen Verfahrensschritt vor der eigentlichen Hydroformylierung die Isomerisierung der Pentenester. Wegen der im Vergleich zu den übrigen Isomeren wesentlich höheren Reaktivität des 4-PSE, wird dieser bei weitem bevorzugt hydroformyliert, so daß man selektiv 5-FVSE erhält. In Beispielen belegt wird der Einsatz von 4-, 3- und 2-PSE sowie eine Mischung aus 3- und 4-PSE. Es wird eine Regioselektivität zu 5-Formylvalerianester von bis zu 94 % (Einsatz cis/trans-3-Pentenester) erhalten.

Geeignete Pentensäureester leiten sich von Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkanolen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen ab. Besonders bevorzugt sind Pentensäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester, insbesondere Pentensäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, z.B. Pentensäuremethylester. Geeignete Verbindungen sind z.B. 4-Pentensäureester, 3-Pentensäureester und 2-Pentensäureester einzeln oder Gemische derselben. Beispielsweise seien genannt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Hexyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylester der 2-, 3- oder 4-Pentensäure, besonders bevorzugt die Methyl- und Ethylester.

Erfindungsgemäß destilliert man ein Formylvaleriansäureester-gemisch aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder, bevorzugt, ein Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind, und trennt dabei die 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100, insbesondere von 5 bis 50 mbar und einer Temperatur von nicht über 150°C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 130°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester ab. Erfindungsgemäß setzt man Methyl- oder Ethylester ein.

35

Ein bevorzugtes einzusetzendes Gemisch hat folgende Zusammensetzung:

von 60 bis 98, insbesondere von 80 bis 96 Gew.-% 5-Formylvaleriansäuremethylester,

von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% 4-Formylvaleriansäuremethylester,

45



von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% 3-Formylvaleriansäuremethylester und

von 0 bis 2, insbesondere von 0 bis 1 Gew.-% Hochsieder.

5

Der im Sumpf zurückbleibende 5-FVSE weist erfindungsgemäß eine Reinheit von nicht kleiner als 98%, bevorzugt von nicht kleiner als 98,5% auf, und besitzt den 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von kleiner als 100, insbesondere kleiner als 80 ppm

10 als Verunreinigung.

Als Destillationsvorrichtung verwendet man üblicherweise eine Destillationskolonne, bevorzugt eine Packungskolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von mindestens 30, insbesondere zwischen  
15 35 und 50. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man eine Packungskolonne, in der das Packungsmaterial eine geordnete Struktur aufweist. Solche Packungsmaterialien sind im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Sulzer mit der Bezeichnung DX oder DY.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man anstelle des Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch, erhältlich aus dem Austrag einer Hydroformylierung von 4-Pentensäureester oder einem Gemisch von isomeren 2-, 3- und/oder 4-Pentensäureestern,

25 bestehend aus

- (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
  - (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
  - (c) Valeriansäureester,
  - 30 (d) Hochsiedern und
  - (e) Leichtsiedern
- ein und

- (1) trennt zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester  
35 und Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 20 bis 100 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C, destillativ in einer ersten Destillationskolonne (Leichtsiederkolonne)  
40 über Kopf ab,

- (2) führt dann den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Isomerenkolonne) zu und trennt bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100, insbesondere von 5 bis 50 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im  
45 Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C über Kopf 3- und/oder 4- Formylvaleriansäureester ab, und

- (3) führt anschließend den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zu und trennt bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 10 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C, über Kopf 5-Formylvaleriansäureester ab.

Als Leichtsieder werden alle "leichter" als die Formylvaleriansäureester siedenden Verbindungen bezeichnet, d.h. solche mit einem niedrigeren Siedepunkt. Entsprechend umfaßt der Begriff Hochsieder alle diejenigen Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als 5-FVSE aufweisen.

Nach dem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren erhält man 5-FVSE in einer Reinheit von mindestens 98%, bevorzugt größer als 98,5 % und einer Menge an 4-Formylvaleriansäureester als Verunreinigung von nicht größer als 100, insbesondere nicht größer als 80 ppm, bezogen auf die Menge an 5-FVSE.

Im Falle, daß das Formylvaleriansäureestergemisch mittels homogener Rhodium-Katalyse hergestellt wird, und sich der Katalysator somit nach der Hydroformylierung noch im Reaktionsgemisch befindet, empfiehlt sich eine Abtrennung des Katalysators vor der oben genannten ersten Destillationsstufe, indem man bevorzugt den Hydroformylierungsaustrag bei einer Temperatur von bevorzugt nicht größer als 120°C und einem Druck von im allgemeinen nicht größer als 30 mbar destilliert, und dann wie oben beschrieben weiterverfährt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Ausführung der oben beschriebenen Verfahrensschritte in Gegenwart von möglichst wenig Sauerstoff, bevorzugt unter Sauerstoffausschluß.

Hierzu kann man Destillationsvorrichtungen einsetzen, die an den Kontaktstellen, an denen die einzelnen miteinander zu verbindenden Teile zusammenstoßen, verschweißt sind. Desgleichen kann man bei Verwendung von Flanschverbindungen ein Eindringen von Luft-sauerstoff von außen in die Vorrichtung durch Anlegen von entsprechenden Schutzgashüllen um die Flansche verhindern oder minimieren.

Für die praktische Durchführung kann ein gewisser Sauerstoffanteil akzeptiert werden, wobei sich in der Regel der O<sub>2</sub>-Gehalt/ Stunde nach dem gewünschten Zersetzungsgrad von 5-FVSE und der Dauer der Destillation richtet. Als Anhaltspunkt kann die empirisch gefundene Gleichung I

$$\% \text{ Zersetzung 5-FVSE} = (3,96 \cdot 10^{-4} \cdot a + 1,8) \cdot t \quad I$$

wobei  $a$  = O<sub>2</sub>-Gehalt in ppm/h und  
 $t$  = Zeit in h

5 bedeuten, für 130°C und  $0 < t < 5$  h

herangezogen werden. Sollte z.B. die Zersetzung von 5-FVSE nicht größer als 5 % während 2 1/2 h betragen, so könnte ein O<sub>2</sub>-Gehalt von nicht größer als 505 ppm/h zugelassen werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik, daß 5-FVSE großtechnisch in hoher Reinheit und mit einem für die spätere Weiterverarbeitung, insbesondere zur Herstellung von Polycaprolactamfäden, vernach-  
15 lässigbaren Gehalt an 4-Formylvaleriansäureester zur Verfügung gestellt werden kann.

#### Beispiele

20 Bei sämtlichen Beispielen bezieht sich der Ausdruck "Ester" immer auf den Methylester.

#### Beispiel 1

25 120 kg eines Hydroformylierungsaustrags, dessen Zusammensetzung in der untenstehenden Tabelle wiedergegeben ist, wurde destillativ aufgearbeitet. Die Leichtsieder wurden in einer Packungskolonne (Sulzer CY, 10 theoret. Böden) bei einem Kolonnenkopfdruck von 40 mbar und einer Sumpftemperatur von 113°C abge-  
30 trennt, die Isomerentrennung erfolgte in einer Packungskolonne (Sulzer DX, 40 theoret. Böden) bei einem Kolonnenkopfdruck von 12 mbar und einer Sumpftemperatur von 112,5°C, die gebildeten Hochsieder wurden in einem Dünnschichtverdampfer mit aufgesetzter Packungskolonne (Sulzer CY, 20 theoret. Böden) bei einem Kolonnenkopfdruck von 4 mbar und einer Sumpftemperatur von 130°C als  
35 Sumpfprodukt vom 5-FVSE abgetrennt. Es resultierte eine 5-FVSE-Gesamtausbeute von 94 % (67,7 kg) bezogen auf die 5-FVSE-Menge im Zulauf zur Aufarbeitung. Die 5-FVSE-Reinheit betrug 98,5 %. Der 4-FVSE-Gehalt lag bei 80 ppm (bez. auf 5-FVSE). Die Ausbeute an  
40 3-/4-FVSE Isomerengemisch betrug 99 % (11,8 kg).

Die Zersetzung von 5-FVSE durch Sauerstoff war im durchgeführten Versuch nicht größer als 6 % (Gesamtausbeute: 94 %). Nach der empirisch ermittelten Gleichung I ergibt sich für eine  
45 Destillationsdauer von  $t = 3$  h eine maximale O<sub>2</sub>-Konzentration von 510 ppm O<sub>2</sub>/h.

## Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Kolonnenkopfdruck in der Isomerentrennkolonne auf 20 mbar erhöht, wobei die Sumpftemperatur 132°C betrug. Die 5-FVSE-Gesamtausbeute sank auf 92 % der zugeführten 5-FVSE-Menge. Die Reinheit des 5-FVSE betrug 98,5 %, der Gehalt an 4-FVSE 80 ppm (bez. auf 5-FVSE).

## Vergleichsbeispiel 1

10

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Kolonnenkopfdruck der Hochsiederabtrennung auf 8 mbar erhöht. Die erforderliche Sumpftemperatur betrug 158°C. Die 5-FVSE-Gesamtausbeute sank auf 89 % der zugeführten 5-FVSE-Menge.

15

## Vergleichsbeispiel 2

100 g 5-FVSE wurden mit 7 mg Sauerstoff pro g FVSE und Stunde bei einer Temperatur von 130°C über einen Zeitraum von 3 h erhitzt. Es zersetzten sich dabei 20 Gew.-% des eingesetzten 5-FVSE.

Vergleichsbeispiel 2 wurde bei unterschiedlichen Verweilzeiten und einem Sauerstoffgehalt von kleiner als 10 ppm (bezogen auf 5-FVSE) wiederholt:

- 25 nach 1 h Verweilzeit waren 1 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt,  
nach 3 h Verweilzeit waren 4 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt, und  
nach 7 h Verweilzeit waren 8,5 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt.

## Herstellung des Hydroformylierungsaustrags

30

- 637 kg eines Gemisches aus  
0,2 Gew.-% 2-cis-Pentensäuremethylester,  
71,5 Gew.-% 3-cis-Pentensäuremethylester,  
23,8 Gew.-% 3-trans-Pentensäuremethylester,  
35 0,85 Gew.-% 2-trans-Pentensäuremethylester, und  
3 Gew.-%  $\beta$ -Picolin sowie ca. 0,6 Gew.-% nicht identifizierte Verunreinigungen wurden in Gegenwart eines handelsüblichen Rhodiumkatalysators (Rh-Gehalt: 120 ppm, bezogen auf das Gemisch) bei einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 100°C in einer  
40 Zweikesselskaskade bei einer Verweilzeit von 5 h einer Synthesegasatmosphäre (CO/H<sub>2</sub>-Vol.-Verhältnis 1:1) ausgesetzt. Nach dem Abkühlen und Entspannen auf Umgebungsdruck wurde der erhaltene Hydroformylierungsaustrag in den entsprechenden Beispielen eingesetzt. Die Zusammensetzung des Austrags ergibt sich aus unten-  
45 stehender Tabelle.

Tabelle:

Zusammensetzung des Hydroformylierungsaustrags

5	Verbindung	Gehalt im Zulauf (in Gew.-%)
	Leichtsiederanteil	2,96
	PSE	26,83
	3-FVSE	4,66
10	4-FVSE	5,27
	5-FVSE	60,04
	Hochsiederanteil	0,22

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäureestern in  
5 einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation  
eines Formylvaleriansäureestergemisches aus 5-Formylvalerian-  
säureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester  
oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern,  
10 wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester  
identisch sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die 3- oder  
4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem  
Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von  
nicht über 150°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in  
15 einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester ab-  
trennt, und als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethyl-  
ester einsetzt, und wobei die Reinheit des 5-Formylvalerian-  
säureesters nicht kleiner als 98 % beträgt und als Verunrei-  
nigung 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von nicht  
20 größer als 100 ppm vorhanden ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
anstelle des Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch,  
erhältlich aus dem Austrag einer Hydroformylierung von  
4-Pentensäureester oder einem Gemisch von 2-, 3- und/oder  
25 4-Pentensäureestern, bestehend aus
- (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
  - (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
  - (c) Valeriansäureester,
  - 30 (d) Hochsiedern und
  - (e) Leichtsiedern
- einsetzt und
- 35 (1) zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester und  
Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis  
300 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht grö-  
ßer als 150°C destillativ in einer ersten Destillations-  
kolonne (Leichtsiederkolonne) über Kopf abtrennt,
- 40 (2) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationsko-  
lonne (Isomerenkolonne) zuführt und bei einem Druck im  
Bereich von 2 bis 100 mbar und Sumpftemperaturen im Be-  
reich von nicht größer als 150°C über Kopf 3- und/oder  
4-Formylvaleriansäureester abtrennt und
- 45

(3) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 5-Formylvaleriansäureester abtrennt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensschritte in Gegenwart von möglichst wenig Sauerstoff, bevorzugt unter Sauerstoffausschluß, durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/03290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C67/54 C07C69/716

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 295 551 (BASF AG) 21 December 1988 cited in the application see column 4, line 25 - line 49 see column 10, line 23 - line 35 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1996

Date of mailing of the international search report

19.11.96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (- 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 96/03290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-295551	21-12-88	DE-A- 3719936	29-12-88
		DE-A- 3880208	19-05-93
		ES-T- 2042647	16-12-93
		JP-A- 1019039	23-01-89
		US-A- 4931590	05-06-90
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/03290

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C67/54 C07C69/716

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 295 551 (BASF AG) 21.Dezember 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 49 siehe Spalte 10, Zeile 23 - Zeile 35 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11.November 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19.11.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-295551	21-12-88	DE-A- 3719936	29-12-88
		DE-A- 3880208	19-05-93
		ES-T- 2042647	16-12-93
		JP-A- 1019039	23-01-89
		US-A- 4931590	05-06-90
-----			